

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-127707

(43)Date of publication of application : 29.07.1983

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 2/00

C08F 2/00

(21)Application number : 57-010346

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1982

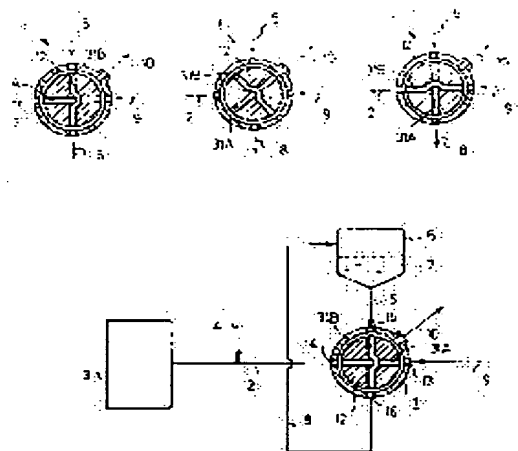
(72)Inventor : YAMAMOTO TADASHI
KUNIYUKI TETSUO

(54) METHOD AND APPARATUS FOR CATALYST SUPPLY

(57)Abstract:

PURPOSE: To supply a high-concentration catalyst smoothly to a reaction vessel, by disposing a rotating body having two uncrossed passages in a carrier fluid flowing into the reaction vessel, and filling one passage with the high-concentration catalyst while allowing the carrier fluid to pass through the other passage.

CONSTITUTION: A storage tank 6 holding a high-concentration slurry catalyst 7 is pressurized with inert gas to maintain the inside under a pressure somewhat higher than that in the polymerization vessel 3. The carrier supply line 9 is connected to the catalyst supply line 2 by putting, in position, a first passage 31A of the rotating body 12 of a catalyst supply apparatus 1 to supply the carrier fluid to the vessel 3 and, at the same time, the second passage 31B is connected to the catalyst inlet line 5 to fill the passage with the catalyst 7. The extra portion of the catalyst is returned to the storage tank 6 through a line 8. Then, the rotating body 12 is rotated to bring lines 9 and 2 and lines 5 and 8 into the state of disconnection to discharge the carrier fluid within the passage 31A into a discharge line 10. Then, the rotating body 12 is rotated and the lines 9 and 2 are connected to each other through the passage 31B. The catalyst 7 is pushed forward by the carrier fluid and supplied to the tank 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—127707

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
2/00

識別記号
1 0 1
1 0 5

庁内整理番号
7823—4 J
7102—4 J
7102—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月29日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 触媒の供給方法および供給装置

① 特 願 昭57—10346
② 出 願 昭57(1982)1月26日
③ 発 明 者 山本匡
市原市青葉台一丁目5番地1

④ 発 明 者 国行徹男
市原市青葉台二丁目6番地1
⑤ 出 願 人 出光石油化学株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目1
番1号
⑥ 代 理 人 弁理士 木下實三

明 細 書

1. 発明の名称

触媒の供給方法および供給装置

2. 特許請求の範囲

(1) 反応槽へと流入する搬送流体の流れ中に、互いに交差することのない2つの流路を有する回転体を配置し、一方の流路により搬送流体が流れているときには他方の流路には高濃度触媒が充填されるようにするとともに、前記回転体を回転させて搬送流体中に前記高濃度触媒が適宜供給されるようにし、高濃度触媒は搬送流体に搬送されて前記反応槽へと供給されるようにすることを特徴とする触媒供給方法。

(2) 互いに交差することのない第1および第2の流路を有する回転体と、触媒貯槽に連通された触媒流入口と、反応槽に触媒を供給する触媒供給ラインへの流出口と、搬送流体の流入する搬送流体流入口と、前記流路内の搬送流体を排除するための搬送流体排除口とが備えられ、前記回転体が所定の回転角度に位置するときには第1の流路に

より搬送流体流入口と触媒流出口とが連通され且第2の流路には触媒流入口が連通されるとともに、回転体が所定角度だけ回転されると第1の流路は搬送流体排除口に連通され、更に回転体が所定角度だけ回転されると第1の流路は触媒流入口に連通され且第2の流路は搬送流体流入口および触媒流出口に連通されるよう構成されていることを特徴とする触媒供給装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、触媒を反応槽に供給する方法およびその実施装置に関する。

従来、例えばポリオレフィンを製造するために用いるチーグラ系触媒はポンプによる移送供給方法が採られることが一般的であつた。このようなポンプによる触媒供給方法にあつては、触媒スラリーの濃度が高いと触媒供給ラインを詰まらせてしまい又濃度が高いと触媒の定量供給が困難になるなど触媒の円滑な供給ができないため、不活性溶剤により触媒を希釈して供給せざるを得なかつた。しかしながら不活性溶剤により触媒を希釈

して用いると不活性溶剤中の不純物等により触媒活性が低下してしまい、しかも、後処理工程において不活性溶剤を分離除去する必要があり、そのため多くのエネルギーを要し省資源化の要請にも反するという欠点を有していた。

本発明の目的は、触媒を高濃度のまま円滑に反応槽に供給する触媒の供給方法および供給装置を提供するにある。

本発明に係る供給方法は、反応槽へと流入する搬送流体の流れ中に、互いに交差することのない2つの流路を有する回転体を配置し、一方の流路により搬送流体が流されているときには他方の流路には高濃度触媒が充填されるようにしながら、前記回転体を回転させて搬送流体中に前記高濃度触媒が適宜供給されるようにし、高濃度触媒は搬送流体に搬送されて前記反応槽へと供給されるようにして前記目的を達成しようとするものである。

また、本発明に係る供給装置は、互いに交差することのない第1および第2の流路を有する回転体を適宜回転させ、この回転体が所定の回転角度

(8)

第1図には、本発明による触媒供給装置の一実施例が重合反応プロセスに適用された場合のプロセス工程が示されている。この図において、触媒供給装置1は触媒供給ライン2を介して反応槽としての重合反応槽3と連結され、触媒供給ライン2の所定の位置には助触媒供給ライン4より助触媒が適宜供給されるようになっている。

また、触媒供給装置1には触媒流入ライン5を介して触媒貯槽6が連結され、触媒貯槽6内の触媒7は触媒供給装置1に供給され、適宜必要に応じて触媒返還ライン8により触媒貯槽6へと返還されるようになっている。さらに、触媒供給装置1には搬送流体供給ライン9および搬送流体排除ライン10が連結されている。

第2図には前記触媒供給装置1の外観が示され、第3図および第4図にはそれぞれ一部を切欠いた正面図および要部の一部を切欠いた右側面図が示されている。これらの図において、略肉厚円筒状の本体11内には回転体としての円錐台状の弁体12が軸方向回転自在に嵌入され、触媒供給装置

(5)

に位置するときは第1の流路により搬送流体の流入する搬送流体流入口と反応槽に触媒を供給する触媒供給ラインとが連通されて搬送流体の反応槽への流れが形成され、かつ、第2の流路には触媒貯槽に連通された触媒流入口が連通されてこの流路内に触媒が充填されるようにし、この状態から回転体を所定の回転角度だけ回転させると第1の流路が搬送流体を排除するための搬送流体排除口に連通されて流路内の搬送流体が流路外へと排除され、更に回転体を所定の回転角度だけ回転すると、前記第2の流路は搬送流体流入口および触媒流出口に連通され第2の流路内の触媒は反応槽へと流入する搬送流体の流れの中に搬送流体に置き換えられるようにして供給されて触媒は前記搬送流体に搬送されて触媒供給ラインを介して反応槽へと供給されるとともに、前記第1の流路には触媒流入口が連通されて触媒が充填されるようにして前記目的を達成しようとするものである。

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

(4)

1はいわゆるロータリバルブ形式に構成されている。

本体11には、搬送流体流入口13および触媒流出口14が図中水平方向に沿った仮想同一直線上を前記弁体12を中心として互いに反対方向に向つて設けられ、また触媒流入口15および触媒返還口16が、弁体12を中心として互いに反対方向に向つて且前記搬送流体流入口13および触媒流出口14と同一仮想水平面上でしかも搬送流体流入口13および触媒流出口14に対して直角方向に向つて設けられている。ここにおいて、搬送流体流入口13には搬送流体供給ライン9が、触媒流出口14には触媒供給ライン2が、触媒流入口15には触媒流入ライン5が、また触媒返還口16には触媒返還ライン8がそれぞれ連通されている。

前記弁体12は、本体11の中央部に設けられた円柱形状の中空部21内に収納されるとともに、弁体12の底面中心位置には円錐形状の凹部22が形成され、この凹部22に所定量だけ挿入され

(6)

た超硬ボール23により弁体12は回転自在に支持されている。超硬ボール23は、弁体12の下方に位置する円筒状の軸受材24の上端面中心に形成された円錐形状の凹部25に所定量だけ挿入され、また、軸受材24は、本体11の下部に取付けられた蓋部26と軸受材24との間に介装された圧縮コイルばね27により図中上方に付勢されており、これにより弁体12は図中上方に付勢された状態で支持されている。

弁体12の外周部には、短寸円筒状の案内リング28が被嵌固定され、この案内リング28により弁体12の中空部21内における回転が案内されるとともに、弁体12の上下方向の移動量が規制されている。また、案内リング28の所定の位置には連通孔29が穿設されている。

弁体12には第1の流路31Aおよび第2の流路31Bが弁体12内部において互いに交差することのないよう穿設されている。これら2つの流路31A、31Bは図中上方から見て互いに垂直方向に向いて配置され、流路31A、31Bの両端開

(7)

口が所定の回転角度に位置されると流路31Aまたは31Bが接手80を介して搬送流体排除ライン10に連通されるようになっている。

弁体12にはステム51が設けられ、このステム51はOリング52を介して本体11に回転自在に支持されている。ステム51は、第2、8図に示されるように、ラチェット53を介して駆動軸54に連結され、駆動源としてのアクチュエータ55により駆動軸54が回転されるとステム51も回転されるが、前記ラチェット53によりステム51は常に一方のみに回転されるようになっている。本実施例においては、図中上方から見て弁体12は反時計方向のみに回転するようになっている。

ラチェット53の上方には、ヨーク61を介して本体11の上部に支持された制御部56が設けられている。制御部56は、駆動軸54の回転数を検出するリミットスイッチ57のほか電磁弁58、アクチュエータ55、スピードコントローラ60を有し、これらの作用により弁体12は適

(9)

口部は弁体12の外周部において略同一高さに位置され且周方向に沿って互いに90度間隔となるようにされている。これらの流路31A、31Bにより、弁体12が第3図に示される回転角度に位置するときは、第1の流路31Aにより搬送流体流入口13および触媒流出口14が連通されるとともに第2の流路31Bにより触媒流入口15および触媒返還口16が連通され、この回転角度から90度だけ弁体12が回転されると、第1の流路31Aにより触媒流入口15および触媒返還口16が連通されるとともに、第2の流路31Bにより搬送流体流入口13および触媒流出口14が連通されるようになっている。なお、前記案内リング28の連通孔29は、流路31A、31Bのそれぞれの両端開口部の位置に設けられており、案内リング28によつて触媒7や搬送流体の流れが遮られることはない。

本体11の搬送流体流入口13と触媒流入口15との中間位置には、第5図および第6図に示されるように、搬送流体排除口41が設けられ、弁体

(8)

は回転あるいは停止されるようになっている。

なお、第3図に示されるように、弁体12には弁体12の上端面側および底面側を連通する第1の調整穴71が穿設されるとともに、本体11には触媒流出口14および中空部21を連通する第2の調整穴72が穿設され、これらの調整穴71、72により弁体12の周囲の圧力調整がはかられている。

次に本実施例の作用につき、第7図(A)~(C)をも参照して説明する。

触媒貯槽6に高濃度スラリー状の触媒7を充填し、窒素等の不活性ガスにより加圧して、槽内の内圧が重合反応槽3より若干高圧となるように維持しておく。

触媒供給装置1の回転体12が第7図(A)に示される状態に停止されているときには、第1の流路31Aにより搬送流体供給ライン9と触媒供給ライン2とが連通されて搬送流体が重合反応槽3へと供給される。搬送流体としては重合反応用のモノマー自身であることが最も好ましい。

(10)

一方、第2の流路31Bには、触媒流入ライン5が連通され、第2の流路31B内には触媒7が充填される。この際、余分な触媒7は触媒返還ライン8により触媒貯槽6へと戻される。

これより、回転体12を第7図中反時計方向に回転させて第7図(B)に示される状態にすると、搬送流体供給ライン9と触媒供給ライン2、および、触媒流入ライン5と触媒返還ライン8のそれぞれは一旦非連通状態となるとともに、第1の流路31Aは搬送流体排除ライン10に連通され、第1の流路31A内の搬送流体は搬送流体排除ライン10へ排除される。一方、第2の流路31B内には一定量の触媒7が充填されたままとなつている。

さらに回転体12を反時計方向に回転させ、第7図(C)に示される状態、すなわち第7図(A)に示される状態から丁度90度回転して停止されると、第2の流路31Bにより搬送流体供給ライン9と触媒供給ライン2とが連通され、搬送流体供給ライン9から触媒供給装置1内に流入する搬送流体により第2の流路31B内を充填していた触媒7

03

いてもよく、回転体12の回転状態は必要に応じて適宜選択される。すなわち、流路31A、31B内に充填される触媒7の量は一定であるから、例えば一定流速の搬送流体に対してより多くの触媒7を供給しようとする場合には前記制御部56の操作により回転体12の回転数を速くすればよいし、あるいはまた、制御部56の働きにより、変動する搬送流体の流量に回転体12の回転数を対応させて搬送流体の流量が変動しても常に一定の割合で触媒7が供給されるようにしてもよい。

また、搬送流体として重合反応用のモノマーを用いるときなどは、助触媒供給ライン4より助触媒を供給して触媒供給ライン2内において予備重合が行なわれるようにしてもよい。

このような本実施例によれば次のような効果がある。

触媒7を高濃度スラリーのまま希釈することなく極めて円滑に重合反応槽3へと供給できる。例えば、従来のポンプ移送により触媒を供給する方法にあつては、ヘブタン等の不活性溶剤や固体

は触媒供給ライン2へと押し出され、搬送流体の流れとともに重合反応槽3へと供給される。一方、空となつた第1の流路31Aには触媒流入ライン5が連通され、第1の流路31A内には触媒7が充填される。

このようにして回転体12を適宜回転、停止させることを繰り返していくことにより、重合反応槽3へと流入する搬送流体の流れの中に、適宜、所定量の触媒7が希釈されることなく高濃度スラリー状態のまま、前記搬送流体と置き換わるようにして供給され、触媒7は搬送流体に搬送されて重合反応槽3へと供給される。

回転体12が第7図(A)から(B)に示される状態に至る間は搬送流体供給ライン9と触媒供給ライン2とは一時的に不通になるが、この間の時間は通常数秒以内の極めて短時間であるため、触媒供給ライン2における流れが停滞して詰りを起こすようなことは全く無い。なお、回転体12は第7図(A)～(C)に示される状態に一旦停止される必要は必ずしも無く、回転体12を常に連続回転してお

04

成分の性状にもよるが通常10²g-固体/L-不活性溶剤～0.1²g-固体/L-不活性溶剤の範囲まで不活性溶剤で希釈しなければならなかつたが、本実施例によれば不活性溶剤を多くとも従来の0.02²g～2²g程度しか必要でなくなつた。すなわち、従来の50倍～5000倍の高濃度で供給することができ

したがって触媒7の活性低下が防止されるばかりでなく、後処理工程を複雑にする不活性溶剤を極力使用しないで済むため省資源化の要請にも応じられ、製造単価の向上にも大きく貢献することができる。また、生成ポリマー乾燥工程での不活性溶剤に起因する製品中の揮発分を著しく低下させることができる。

さらに、触媒7の供給量は、回転体12の回転状態を制御することにより容易に調整することができるという効果がある。

また、搬送流体として重合反応用のモノマー自身を用いる場合には、搬送流体の分離工程が不要となり、しかも、モノマー自身は重合反応物であ

るから任意の量を供給することができるので、高濃度触媒スラリーを供給しても触媒供給ライン2の閉塞を来すことは全く無い。

なお、上述の触媒供給装置1にあつては、流路31A、31Bはいずれも回転体12の回転軸と垂直方向に向いているものとしたが、例えば華銃の回転式弾薬の如く、回転体の複数の流路はそれぞれ回転体の回転軸と平行方向に沿つて設けられているものでもよい。

さらに上述においては、重合反応における場合について説明したが、本発明は重合反応に限らず、触媒を要する化学反応工程全般に適用できる。

上述のように本発明によれば、触媒を高濃度のまま円滑に反応槽に供給する触媒の供給方法および供給装置を提供することができる。

次に、以下の実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例

搬送流体として重合反応用モノマーであるプロピレンを用い、重合反応槽3において塊状重合を

(4)

回転動作中は搬送流体供給ライン9と触媒供給ライン2とは不通状態となるが、この間の時間は数秒以内の極めて短いものであり、触媒供給ライン2の流速が滞つて触媒供給ライン2が閉塞してしまふことはない。

本実施例によれば製品ポリマー中の揮発成分は0.5%以下であつた。これに対し、従来のポンプ移送によると製品ポリマー中の揮発成分は2%であつた。また、本実施例では、ポンプ移送の場合に比し70倍のスラリー濃度の触媒を供給することができ、その触媒活性は単位チタン当りの生成ポリプロピレンの量で比較して4.9倍に達した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による触媒供給装置が重合反応プロセスに適用された場合の一実施例を示す概略構成図、第2図は前記触媒供給装置の一実施例の外観を示す斜視図、第3図は前記実施例の一部を切欠いて示す正面図、第4図は第3図の要部を一部を切欠いて示す右側面図、第5図は第3図の一部を切欠いて示す底面図、第6図は第5図のVI-

(7)

行つた。この際、触媒7としては固体成分中の溶剤(ヘプタン)の割合が50%である触媒スラリー(M_2 に担持した Ti 触媒)で、その濃度が700%

-固体/ヘプタン、 $\frac{\text{触媒}}{\text{酸化マグネシウム}} = \frac{1}{2}$ (重量比)

であるものを用いた。触媒固体成分の性状によつては流動性改良剤を用いてもよく、本実施例では酸化マグネシウムを流動性改良剤として用いた。

触媒貯槽6は内容量が1Lのものを用い、窒素ガスにより内圧を36kg/cm²に維持するようにした。また、搬送流体供給ライン9には液状プロピレンを流速0.3m/秒で流した。

流路31A、31Bの容積はともに5mLとし、回転体12は第7図(A)および(B)に示される状態にあつては約5分間停止させ、回転動作自体は数秒間程度の比較的迅速なものとし、1時間で12回転するようにした。したがつて、第7図(B)で示される状態に回転体12は特に停止されないが、液状プロピレンは搬送流体排除ライン10より速やかに減圧バージされてしまふ。また、回転体12の

(8)

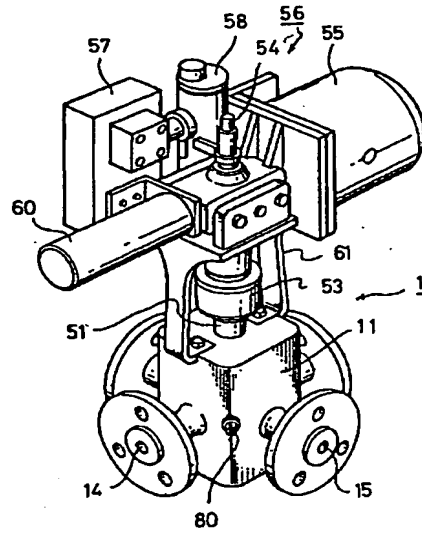
VI線に従う矢視断面図、第7図(A)~(C)はそれぞれ前記実施例の動作状態を示す概略構成図である。

1…触媒供給装置、2…触媒供給ライン、3…反応槽としての重合反応槽、5…触媒流入ライン、6…触媒貯槽、7…触媒、9…搬送流体供給ライン、10…搬送流体排除ライン、11…本体、12…回転体としての弁体、13…搬送流体流入口、14…触媒流出口、15…触媒流入口、31A、31B…第1、第2の流路、41…搬送流体排除口、56…制御部。

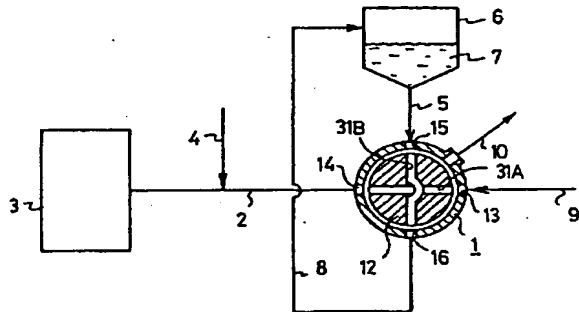
代理人 弁理士 木下 寛三

(9)

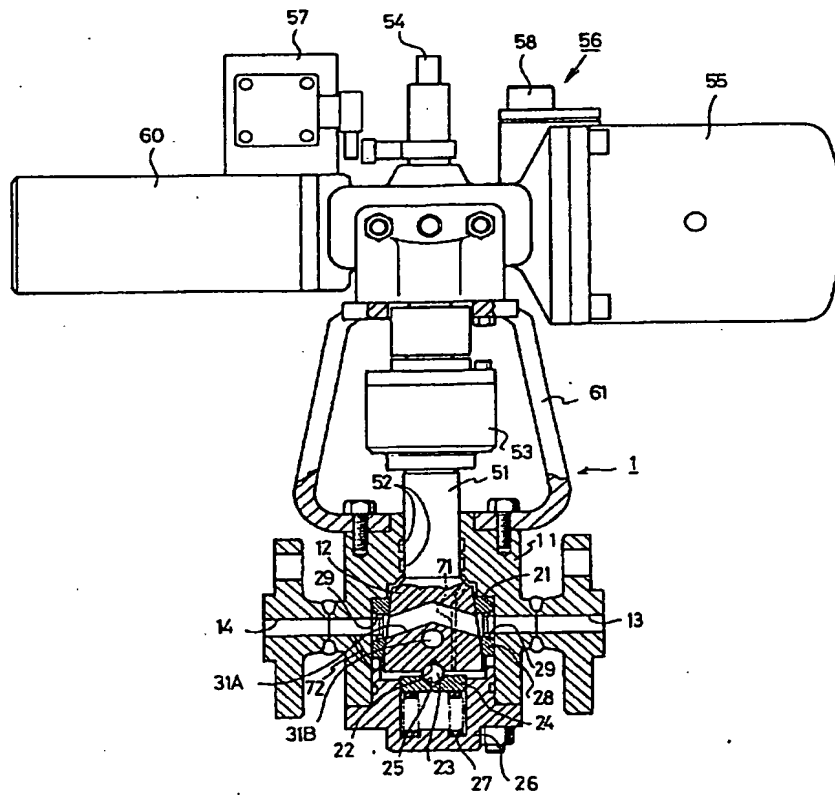
第 2 図



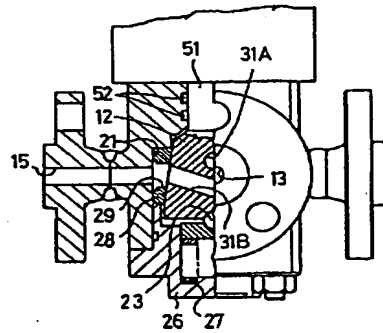
第 1 図



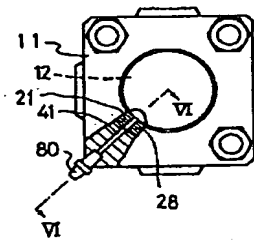
第 3 図



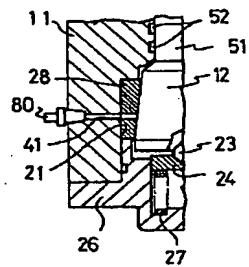
第 4 図



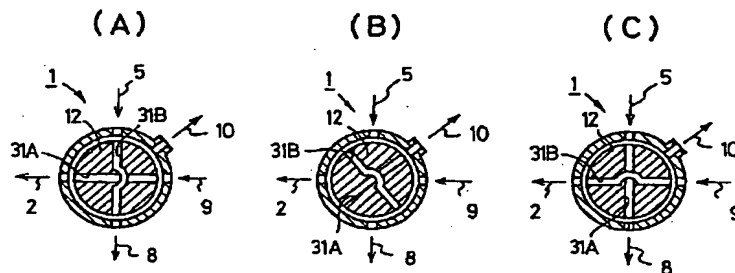
第 5 図



第 6 図



第 7 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.